

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

④日本国特許庁(JP)

⑤特許出願公開

## ⑥公開特許公報(A) 昭61-120171

⑦Int.Cl.<sup>4</sup>  
 G 03 G 9/12  
 // G 03 G 11/00  
 13/26

識別記号 行内整理番号  
 7381-2H  
 7381-2H  
 7256-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑧公開 昭和61年(1986)6月7日

⑨発明の名称 電子写真用液体現像剤

⑩特 願 昭59-240410  
 ⑪出 願 昭59(1984)11月16日

⑫發明者 中村 正延 東京都新宿区上落合2-21-12  
 ⑬發明者 柳田 泰夫 浦和市町谷541-3  
 ⑭發明者 桑根 良典 藤市錦町2-7-24  
 ⑮發明者 小倉 克之 国分寺市戸倉2-24-26  
 ⑯發明者 伊藤 哲史 藤市錦町2-7-24  
 ⑰出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 株式会社  
 ⑱代理人 弁理士 高橋 勝利

## 明細書

## 1. 発明の名称

電子写真用液体現像剤

## 2. 特許請求の範囲

1. 電気絶縁性樹脂液に定着剤を含有する粒子を分散させて成る電子写真用液体現像剤において、定着剤として、  
 (a) トリベンジリジンソルビトールによりゲル化されたイソシアネート化合物、及び

(b) イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を有する樹脂を含有することを特徴とする電子写真用液体現像剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## (空欄上の利用分野)

本発明は、電子写真用液体現像剤に関し、特に電子写真法を利用した印刷版に好適に使用される電子写真用液体現像剤に関するものである。

## (従来の技術)

電子写真法を利用した印刷版としては、例えば、印刷版として使用するに適した支持体を光導電層で被覆し、導電帯電と露光によって線をつくり、トナーによって可視化し、定着した後、トナーによって拭きされていない部分を溶解して除去する方法(西ドイツ公開特許公報第1572312号)、導電性被覆基材上にコロナ带電さ

れたトナー像を直接的に転写する方法(特公昭41-7749号)等があり、本出願人もまた、前記した特公昭41-7749号の方針を改良したトナー像を導電性被覆基材へ転写する方法を先に、特願昭59-126123号で提案した。

これら転写方法で使用する液体現像剤としては、種々の公知のものが使用されてきたが、印刷版を作成する際には、定着性及び耐摩耗性の優れた液体現像剤を使用することが特に必要である。

そこで、本出願人は、先に定着性及び耐摩耗性に優れ、電子写真法を利用した印刷版の作成に使用可能な液体現像剤として、イソシアネート化合物及びイソシアネート基と反応しうる活性水素原子を有する樹脂を含有する液体現像剤を特願昭59-190070号にて提案し、特に長期保存安定性を必要とする場合には、イソシアネート化合物としてブロックイソシアネート化合物を用いることが好ましいことも合せて提案した。

## (発明が解決しようとする問題点)

本発明は、電子写真法を利用した印刷版の作成にあたって、好適に使用しうる液体現像剤に関し、特に定着性及び耐摩耗性に優れ、且つ、長期保存安定性にも優れた電子写真用液体現像剤を提供するものである。

## 特開昭61-120171(2)

## (問題点を解決するための手段)

本発明は、電気絶縁性樹脂液に定着剤を含有する粒子を分散させて成る電子写真用液体現像剤において、定着剤として、

- Ⓐ トリベンジリデンソルビトールによりゲル化されたイソシアネート化合物、及び、
- Ⓑ イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を有する樹脂を含むことを特徴とする電子写真用液体現像剤に關する。

トリベンジリデンソルビトールは、一種のゲル化剤であり、ベンズアルデヒドとソルビトールを通常の脱水媒の存在下に脱水結合させることで容易に得られる物質で、商品名「ゲルオールア」(新日本理化株式会社製)で市販されている。

トリベンジリデンソルビトールによるイソシアネート化合物のゲル化は、トリベンジリデンソルビトールの官能基とイソシアネート基の化学反応により引き起されるものではない。トリベンジリデンソルビトールをイソシアネート化合物と混合し、加熱した後、冷却することにより混合物全体が流動性を失ったスラリー状(例えばプリンの如き状態)になる。よって、イソシアネート化合物の分子運動が拘束されて、イソシアネート化合物が不活性化するもので

ある。故にイソシアネート化合物がトリベンジリデンソルビトールによって、樹の物質に変化したため不活性化しているのではない。

トリベンジリデンソルビトールによりゲル化したイソシアネート化合物(以下、ゲル状イソシアネート化合物と言う。)は、定着時の加熱(120~200℃)により容易に本来の活性を回復し、活性水素原子を有する樹脂との反応を開始する。

本発明で用いられるイソシアネート化合物としては、例えはエチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、リグジングイソシアネート、イソキロングイソシアネート等のジイソシアネート、及び、前記ジイソシアネート化合物と、水、多価アルコール、多価アミン或いは多価アルコールと多価基酸とから得られる低分子ポリエステルポリオールとの付加反応によって得られるイソシアネート化合物を挙げることができる。

本発明に用いるイソシアネート基と反応しうる活性水素

原子を有する樹脂(以下、活性水素原子含有樹脂という。)は、例えは、水酸基、1級または2級のアミノ基、カルボキシル基、ウレタン基、尿素基、又はメルカドト基等から成る群より選ばれる1種又は2種以上の基を有する樹脂であり、樹脂の種類としては、(メタ)アクリル樹脂、ビニル樹脂、ステレン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アルキッド樹脂、ケレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、セルロース系樹脂等のいずれの樹脂でもさしつかえない。

前記したように、本発明の液体現像剤では、トリベンジリデンソルビトールとイソシアネート化合物とを加熱混合して、一時的に不活性化したイソシアネート化合物の形にして使用する。その際、トリベンジリデンソルビトールとイソシアネート化合物の混合比率は、トリベンジリデンソルビトール1重量部に対して、イソシアネート化合物を0.0~0.1重量部とすることが好ましく、2.0重量部以上混合すると、イソシアネート化合物の不活性化が不充分なため、長期保存安定性に問題が生じ易く、0.1重量部以下では、加热定着時に、イソシアネート化合物の活性が回復しにくく、定着性が悪くなる傾向にある。

また、一方、イソシアネート化合物と活性水素原子含有樹脂の使用割合は、イソシアネート化合物1重量部に対し

て、活性水素原子含有樹脂2.0~0.05重量部の範囲で使用することが好ましく、この範囲外では、定着性に問題を生じ易い。

また、電気絶縁性樹体液としては、100%以上以上の高い電気抵抗と3以下低い誘電率を有する電気絶縁性の有機溶剤を使用することが好ましく、例えはヘキサン、ペンタン、オクタン、ノナン、デカサン、ウンデカサン、ドデカサンのほかエチソンスタンダード石油社からアイソベーハ、C、E、L、S、M等の商品名の下に販売されている有機溶剤の如き100~250℃での旋蒸範囲に沸点を有する各種の脂肪族炭化水素溶剤を使用することができます。

本発明の液体現像剤は、前記した通り電気絶縁性樹体液中に定着剤を含有する粒子を分散させて成るものであって、且つ、定着剤として、ゲル状イソシアネート化合物及び活性水素原子含有樹脂を有するものであるが、必要に応じて、更に、粒子中に着色剤、ウレタン化粧触媒、電荷制御剤、分散安定剤等の助剤を加えて、少量の電気絶縁性樹体液と共に、ボールミル、サンドミル、アトマイザー等で均一に堆積して過塗装剤を調整し、さらに電気絶縁性樹体液で希釈し調整する。

着色剤としては、特に制限なく、従来公知の各種顔料及び染料を使用でき、例えは、カーボンブラック、スピリッ

## 特開昭61-120171(3)

トブラック、アルカリブルー、フタロシアニングリーン、オイルブルー、オイルバイオレット、フタロシアニンブルー、ベンジジンイエロー、メチルオレンジ、ブリリアントカーミン、ファストレッド、メチルバイオレット、カーマン6B、ハンヴィエロー等が挙げられる。

着色剤の使用量は前記した活性水素原子含有樹脂1重量部当たり2重量部以下のが適当とすることが望ましく、着色剤の使用量が2重量部より多いと定着性に乏しくなる傾向がある。

ウレタン化触媒としてはジブチルスズジアセテートの如き有機スズ化合物、トリアルキルアミンの如きアミン類を使用できる。

電荷剤剤、並びに分散安定剤等のその他の助剤は、通常、電子写真用液体現像剤に用いられるものをいずれも使用することができ、電荷剤剤としては、例えばナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、オレイン酸コバルト、オレイン酸銅等が挙げられ、分散安定剤としては、例えば、アマニ油、大豆油等の如き植物油やアクリル樹脂、テルペン樹脂等や、特開昭58-123557号、特開昭59-34549号で本出願人が報告した（愛称）アクリル樹脂が挙げられる。

以下、本発明を実験例により、具体的に説明するが、本

発明はその要旨を逸れない限り、以下の実験例に限定されるものではない。

## (実験例)

## ① イソシアネートゲルの製造

第1表に記載した配合組成をもつ材料混合物を0.5ミリラスコにて、必要に応じて、混溶剤しながら、約180℃に加熱して、混合した。全体を均一に混合した後、フラスコから取り出し、冷却してイソシアネートゲルを得た。

## ② 電子写真用液体現像剤の調整

以下に示す方法で、濃縮現像剤を調整し、希釈して電子写真用液体現像剤を製造した。

(A) 法-----第2表に記載した配合組成をもつ混合物をボールミルで均一に混合練肉して現像剤を調整した。この濃縮現像剤50gを電気絶縁性組合せ液（「アイソバーG」硝酸銀皮化水素溶液（エッソスタンダード石油社製））2000gで希釈し、電子写真用液体現像剤を製造した。

(B) 法-----第2表に記載した活性水素基含有樹脂と着色剤を150℃に加温して3本ゴールドミルで1時間練り、充分に均一分散させた後、室温にまで冷却し、粉砕した。

この粉砕物40gに残りの第1表記載の混合物を加え、ボールミルで均一に混合練肉して濃縮現像剤を調整した。この濃縮現像剤100gを「アイソバーG」2000gで希

稀して電子写真用液体現像剤を製造した。

## ③ 耐溶性の評価

前記ので製造した液体現像剤を用いて、露光複写機（特開昭58-126123号記載の装置）を用いて現像し、その後、引き続いて、ヒートロールを使用して150℃で定着し、印刷版を作成した。その際、導電性被覆写真板としては、一般に平版印刷版に用いられているアルミ板を使用した。

この印刷版を平版印刷版に取り付け、平版印刷用墨輪インキを用いて実際の平版印刷と同様の条件下で印刷を行い、10万枚印刷した時点で耐溶性の評価を、様細り、崩とび等が発生せずに原画に忠実な印刷物が得られるか否かをもって行い、これを定着性及び耐溶性の評価とした。

## ④ 水期保存安定性の評価

前記ので製造した液体現像剤を500mlガラス容器に入れ、室温（20～40℃）で保存し、液体現像剤として良好に使用できる保存日数（可使用時間）をもって評価した。

比較のために、トリベンジリデンソルビトールを含まない以外は、すべて実験例と同様に現像剤を調整し、その現像剤を評価した。

以上の各例の内容及び結果を第1～2表にまとめて記載した。

第 1 表

配合組成				
イソシアネートゲル No.	(I)	(II)	(III)	(IV)
トリベンジリデンソルビトール	30g	50g	70g	40g
イソシアネート 化合物 H.D.I. (P.D.I.) <sup>*1)</sup> <sup>*2)</sup> <sup>*3)</sup>	7.0g	5.0g	3.0g	6.0g
トリベンジリデンソルビトール(成膜 剤に対するイソシアネート化合物の割 合重量)	1.75	0.75	0.43	1.5

特開昭61-120171(4)

## 第二回

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
被 覆 樹 脂 イ ン シ ア ネ ート	(1)	4.5g				バーノック D-250 (1.2g)
	(2)		1.0g			
	(3)			4.5g		
	(4)				3.0g	
溶 剤 水 素 酸 性 化 合 物 「ベッコゾールJ-S34」 「エピコート1004」 「ペーノックM-5201」	*4)	3.0g		3.0g		3.0g
溶 剤 水 素 酸 性 化 合 物 「エルファックスBJ」 「スピリットブロック」 「ニグロシンベースBX」	*5)		5.0g			
溶 剤 水 素 酸 性 化 合 物 ナフチン酸コペルト メチルベンゼンジンスルホン酸カルシウム	*6)	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g
溶 剤 水 素 酸 性 化 合 物 分散安定剤	*7)	1.5g		1.5g		1.5g
合 成 物 電子写真用液体感光剤 （「アイソバ-C」） 活性水素原子含有化合物に対するイソシアネート 化合物の結合率（重量%） 活性水素原子含有化合物（過量）の着色剤の 使用量（g）	-	5g	-	-	-	-
電子写真用液体感光剤の 露光方法	(A)	200k	200k	200k	200k	200k
露光剂量	正	正	正	正	正	正
印刷版の耐候性の評価	良好	良好	良好	良好	良好	良好
露光条件耐久性的評価（月使用間）	6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上	7日	

第1段中・(1)～(10)は以下に示す通りである。

- \*1) 「バーノックD-250」-----イソシアネート化合物（大日本インキ化学工業社製）。
- \*2) 「HD-I」-----イソシアネート化合物（日本ボリュレタン社製）。
- \*3) 「IPDI」-----イソシアネート化合物（ヘミッシュペルケヒュルスAC社製）。
- \*4) 「ベッコゾールJ-S34」-----アルキド樹脂（大日本インキ化学工業社製）。
- \*5) 「エピコート1004」-----エポキシ樹脂（油化シエルエボキシ樹脂）。
- \*6) 「ペーノックM-5201」-----油溶性ボリュレタン樹脂（大日本インキ化学工業社製）。
- \*7) 「エルファックスBJ」-----エーボンブロック（チャボット社製）。
- \*8) 「スピリットブロック」-----ニグロシン染料（オリエンタル化学社製）。
- \*9) 「ニグロシンベースBX」-----ニグロシン染料（オリエンタル化学社製）。
- \*10) 「分散安定剤」-----ウレタン樹脂アクリル樹脂液（特開昭58-122537号記載）。

## (説明の筋度)

トリベンジリデンソルビトールによりゲル化されたイソシアネート化合物を用いた本発明の液体感光剤は、長い可燃時間と長期保存安定性を有するものである。

また、本発明の液体感光剤は、イソシアネート化合物と活性水素原子含有樹脂を含有しており、それれに含まれているイソシアネート基と活性水素原子が加熱により速やかに反応し、トナー粒子内及びトナー粒子相互間に強い化学結合を生成し、溶剤に不溶となり、撥水的性質の優れた構造を形成するため、本発明の電子写真用液体感光剤は優れた耐候性を有する。

加えて、生成したイソシアネート基と活性水素原子の化学結合は、非常に強い性質を有するので、被記革基材がアルミニウムの如き金属の平面に強い親和力を發揮するため強固な完結を得ることができる。

このように優れた耐候性と安定性と長期保存安定性を有する本発明の液体感光剤は、様々な電子写真法を利用した印刷版に使用される液体感光剤として好適なものである。

代理人 斉田士高 横利